

©Derwent Information

Sodium silicate builder useful in washing agent and detergent - comprising fragmented, X-ray amorphous, over-dried material, with specified ratio of sodium to silicon

Patent Number : DE4400024

International patents classification : C01B-033/32 C11D-003/38 C11D-001/83 C11D-003/08 C11D-014/02 C11D-017/00

• Abstract :

DE4400024 A Sodium silicate (I) is claimed. (I) has a Na₂O/SiO₂ molar ratio of 1.3-4 and is in the form of a finely-divided solid with fragmented structure to minimise encrustation when used as builder in washing agents and detergents. (I) is in the form of x-ray amorphous, over-dried material (prim. dried material) with a water content below 15 wt.% and a bulk density of at most 0.5 g/cc. It is produced by drying an aq. Na silicate prepn. with a hot gas phase and/or by tempering spray-dried Na silicate with a water content of at least 15 wt.% at 120-450 deg. C and, if necessary, applying force, at the same time or later, to produce the fragmented structure.

Also claimed are solid washing agent and detergent compsns. with bulk densities of at least 0.7 g/cc, which contain (I) as builder.

USE - (I) is used as multifunctional builder and free-flowing ancillary and active material in solid washing agents and detergents, and in concentrates for preparing these.

ADVANTAGE - (I) produce and enhance the prim. and sec. washing and cleaning power (reduce encrustation). (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4400024 A1 19950706 DW1995-33 C01B-033/32 12p * AP: 1994DE-4400024 19940103
WO9518766 A2 19950713 DW1995-33 C01B-033/32 Ger 35p
AP: 1994WO-EP04322 19941227 DSNW: AU BG BR BY CA CN CZ FI HU JP KR KZ LV NO NZ PL RO RU SK UA US VN
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
AU9514151 A 19950801 DW1995-46 C01B-033/32 FD: Based on WO9518766 AP: 1995AU-0014151 19941227
WO9518766 A3 19950727 DW1996-19 C01B-033/32 AP: 1994WO-EP04322 19941227
EP-738237 A1 19961023 DW1996-47 C01B-033/32 Ger FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1995EP-0905597 19941227 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL HUT074265 T 19961128 DW1997-12 C01B-033/32 FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1996HU-0001816 19941227
JP09507205 W 19970722 DW1997-39 C01B-033/32 33p FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1995JP-0518301 19941227
KR97700142 A 19970108 DW1998-01 C01B-033/32 FD: Based on WO9513766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1996KR-0703600 19960703
CN1135203 A 19961106 DW1998-03 C01B-033/32 AP: 1994CN-0194194 19941227

US5780420 A 19980714 DW1998-35 C11D-003/38 FD:

Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1996US-0666309 19960805

EP-738237 B1 19990317 DW1999-15 C01B-033/32 Ger FD: Based on WO9518766 AP: 1994WO-EP04322 19941227; 1995EP-0905597 19941227 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL DE59407977 G 19990422 DW1999-22 C01B-033/32 FD: Based on EP-738237; Based on WO9518766 AP: 1994DE-5007977 19941227; 1994WO-EP04322 19941227; 1995EP-0905597 19941227

ES2128706 T3 19990516 DW1999-26 C01B-033/32 FD: Based on EP-738237 AP: 1995EP-0905597 19941227

Priority n° : 1994DE-4400024 19940103

Covered countries : 39

Publications count : 13

Cited patents : EP-425427 (Cat. A); EP-444415 (Cat. A);

FR2157943 (Cat. A); US3912649 (Cat. A); US3918921 (Cat. A);

US4011302 (Cat. A)

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(HENK) HENKEL KG

Inventor(s) : BAUER V; BREUER W; DOLHAINE H; JACOBS J; KOTTWITZ B; POETHKOW J; SEITER W; STEVERMANN B; UPADEK H

• Accession codes :

Accession N° : 1995-247054 [33]

Sec. Acc. n° CPI : C1995-113425

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-B03 D11-B11

E31-P05C

Derwent Classes : D25 E34

• Update codes :

Basic update code : 1995-33

Equiv. update code : 1995-33; 1995-46;

1996-19; 1997-39; 1998-01; 1998-03; 1998-

35; 1999-15; 1999-22; 1999-26

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 00 024 A 1

51 Int. Cl.⁶:
C 01 B 33/32
C 11 D 3/08
// (C11D 3/08, 1:66,
1:02, 3:37, 3:18)

21 Aktenzeichen: P 44 00 024.3
22 Anmeldetag: 3. 1. 94
43 Offenlegungstag: 6. 7. 95

DE 44 00 024 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Breuer, Wolfgang, Dr., 41352 Korschenbroich, DE;
Bauer, Volker, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Poethkow,
Jörg, 40229 Düsseldorf, DE; Kottwitz, Beatrix, Dr.,
40593 Düsseldorf, DE; Jacobs, Jochen, Dr., 42349
Wuppertal, DE; Dolhaine, Hans, Dr., 40589
Düsseldorf, DE

54 Silikatische Builder und ihre Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Mehrstoffgemische für den Einsatz auf diesem Sachgebiet

57 Beschrieben werden Natriumsilikate des Modulbereichs (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) von 1,3 bis 4 in der Form eines feinteiligen Feststoffes in Scherbenstruktur mit der Befähigung zur Minderung der Inkrustationsbildung beim Einsatz als Builderkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese Wertstoffe kennzeichnen sich dadurch, daß sie als röntgenamorphes über trocknetes Gut (primäres Trocknungsgut) mit Wassergehalten im Bereich unterhalb 15 Gew.-% und Schüttgewichten des unverdichteten Feststoffgutes gleich oder kleiner $0,5 \text{ g/cm}^3$ vorliegen, das durch Auftrocknung einer wäßrigen Natriumsilikatzubereitung unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungsmedium und/oder durch Tempern eines sprühgetrockneten Natriumsilikats mit Wassergehalten von wenigstens 15 Gew.-% bei Temperaturen von 120 bis 450°C , erforderlichenfalls bei gleichzeitiger oder nachfolgender Krafteinwirkung zur Ausbildung der Scherbenstruktur, hergestellt worden ist.
Die Erfindung umfaßt weiterhin Mehrstoffgemische aus dem Gebiet der festen Wasch- und Reinigungsmittel, beziehungsweise für dieses Anwendungsgebiet geeigneter Mehrstoffcompounds, die durch die Mitverwendung der zuvor definierten Natriumsilikate gekennzeichnet sind.

DE 44 00 024 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 95 508 027/149

16/29

Beschreibung

Die erfindungsgemäße Lehre betrifft das Gebiet der Wertstoffe und Wertstoffgemische aus dem Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel. Betroffen ist dabei insbesondere der Bereich solcher Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien, die erfindungsgemäße Lehre ist aber nicht darauf eingeschränkt.

Arbeitsmittel der angegebenen Art und dabei insbesondere entsprechende Feststoffkonzentrate enthalten zusammen mit den waschaktiven Tensidverbindungen die sogenannten Builder beziehungsweise Buildersysteme als Hauptkomponenten neben weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen. Die Builder oder Buildersysteme erfüllen in Wasch- und Reinigungsmitteln eine Vielzahl von Aufgaben, die sich mit der ständigen Veränderung der Zusammensetzung, der Angebotsform und der Herstellung von Waschmitteln in den letzten Jahren und Jahrzehnten ebenfalls beträchtlich ändern. Moderne Waschmittel enthalten heute ca. 20 bis 50 Gew.-% Buildersubstanzen. Diese gehören damit zu den wichtigsten Stoffklassen für den Aufbau von Wasch- und Reinigungsmitteln.

Wegen der hier angedeuteten Vielfalt und Evolution der Waschmittelsysteme sind die Aufgaben der Builder vielgestaltig und weder vollständig noch quantitativ definiert. Die Hauptanforderungen sind jedoch gut beschrieben. Zu nennen sind hier vor allem die Wasserenthärtung, die Verstärkung der Waschwirkung, eine Vergrauungsinhibierung und die Schmutzdispergierung. Builder sollen zu der für den Waschprozeß notwendigen Alkalität beitragen, ein hohes Aufnahmevermögen für Tenside zeigen, die Wirksamkeit der Tenside verbessern, positive Beiträge zu den Eigenschaften der Feststoffprodukte beispielsweise in Pulverform liefern, und damit strukturbildend wirken oder auch die Staubproblematik senken. Diese unterschiedlichen Anforderungen lassen sich üblicherweise mit nur einer Builderkomponente allein nicht erfüllen, so daß im Regelfall auf ein System von Buildern und Co-Buildern zurückgegriffen wird.

Aus ökologischen Gründen — verwiesen sei auf die Stichworte der Gewässereutrophierung oder die Remobilisierung von Schwermetallen — sind heute Phosphor und/oder Stickstoff enthaltende Builder beziehungsweise Buildersysteme als Waschmittelkomponenten in die Kritik geraten. In großem Umfange hat sich heute insbesondere in Textilwaschmittelformulierungen das dreidimensional vernetzte, wasserunlösliche Natriumalumosilikat Zeolith NaA durchgesetzt. In beträchtlichem Ausmaß, insbesondere im Rahmen der Textilwaschmittel, wird hier allerdings die Mitverwendung sogenannter Co-Builder nötig, insbesondere um unerwünschten Inkrustationen entgegenzuwirken. In großem Umfange werden heute zusammen mit Zeolith NaA polymere Polycarboxylate, insbesondere Copolymere auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure gemeinsam mit Soda zu diesem Zweck eingesetzt. Zusätzlich werden häufig Komplexbildner mitverwendet.

In neuerer Zeit werden auch rein silikatische Systeme, wie die kristallinen Disilikate — die sogenannten SKS-Typen — oder Kombinationen solcher Komponenten mit Soda für den Einsatz als Builder oder Co-Builder beschrieben. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die nachfolgenden Druckschriften: EP-A-0 205 070, EP-A-0 320 770, EP-A-0 425 428, EP-A-0 502 325 und EP-A-0 548 599, in denen durchweg die Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten beschrieben wird. Zu verweisen ist weiterhin auf die EP-A-0 488 868 und EP-A-0 561 656. Beschrieben werden hier als Buildersubstanzen Stoffkombinationen aus Silikaten und löslichen anorganischen Salzen wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Natriumborat beziehungsweise perborat sowie weiteren Verbindungen dieser Art.

Weder Zeolith A noch die kristallinen Schichtsilikate genügen allen anwendungstechnischen Anforderungen. Bei Zeolith A sind einige anwendungstechnische Nachteile auf die Unlöslichkeit dieser Stoffklasse zurückzuführen, welche wegen der technischen Änderungen an Waschmaschinen mit zunehmend kleiner werdenden Flottenvolumina zu Dispergierungs- und Ausspülproblemen führen. Auch ist das Magnesiumbindevermögen unzureichend. Die kristallinen Disilikate vermögen nur wenig Niotenside aufzunehmen. Darüber hinaus sind die kristallinen Disilikate thermisch gefährdet, wodurch sich Nachteile im Rahmen von Zerstäubungsprozessen bei der Waschpulverproduktion ergeben können. Darüber hinaus ist die Herstellung definierter Disilikatphasen vergleichsweise aufwendig.

Zeitgleich mit der Entwicklung des Zeolith NaA als Builder wurde vorgeschlagen, ausgewählte wasserlösliche amorphe Natriumsilikatverbindungen als Buildersubstanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln einzusetzen. Verwiesen wird beispielsweise auf die US-Patentschriften 3,912,649, 3,956,467, 3,838,193 und 3,879,527. Beschrieben sind hier amorphe Natriumsilikatverbindungen als Buildersubstanzen, die durch Sprühtrocknung wäßriger Wasserglaslösungen, anschließendes Mahlen und nachfolgendes Verdichten und Abrunden unter zusätzlichem Wasserentzug des Mahlgutes hergestellt werden, vgl. hierzu beispielsweise die Fig. 3 der US 3,912,649. Der Wassergehalt der zum Einsatz kommenden Produkte liegt bei ca. 18 bis 20 Gew.-% bei Schüttdichten deutlich über 500 g/l.

Gemäß der EP-A-0 444 415 werden Waschmittel mit 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Tensids, 0,5 bis 60 Gew.-% eines Gerüststoffes sowie üblichen Waschhilfsstoffen vorgeschlagen, wobei das Kennzeichen darin liegt, daß als Gerüststoff ein amorphes wasserarmes Natriumdisilikat mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gew.-% eingesetzt wird. Bevorzugt soll das amorphe Natriumdisilikat 0,5 bis 2 Gew.-% Wasser enthalten. Die Herstellung dieser hochentwässerten amorphen Disilikate erfolgt in einem Mehrstufenverfahren, das zunächst die Herstellung eines pulverförmigen amorphen Natriumsilikats mit einem Wassergehalt von 15 bis 23 Gew.-% vorsieht. Dieses Material wird in einem Drehrohrofen mit Rauchgas bei Temperaturen von 250 bis 500°C im Gegenstrom behandelt. Das aus dem Drehrohrofen austretende amorphe Natriumdisilikat wird mit Hilfe eines mechanischen Brechers auf Korngrößen von 0,1 bis 12 mm zerkleinert und anschließend mit einer Mühle auf Korngrößen von 2 bis 400 µm zermahlen.

Die Lehre der EP-A-0 542 131 will demgegenüber ein als Builderkomponente brauchbares aufgetrocknetes kristallwasserhaltiges Natriumsilikat mit einem freien Wassergehalt zwischen 5 und 12 Gew.-% in einem Verfahrensschritt dadurch herstellen, daß eine 40 bis 60 Gew.-%ige wäßrige Lösung des Natriumsilikats in einem

mit Schlagwerkzeugen ausgerüsteten Turbotrockner mit Heißluft behandelt wird. Das trocknende Produkt durchschreitet dabei einen pseudoplastischen Zustand, der zur Ausbildung eines Produktes in Granulatform ausgenutzt wird. Die Auftrocknung dieses Granulats wird unter Arbeitsbedingungen durchgeführt, die eine Versprödung der Granulataußenhülle und ein damit verbundenes Zerbrechen der Granulatstruktur ausschließen. Auf diese Weise wird es — unter Vermeidung des sogenannten "Popcorn-Effekts" — möglich, wasserlösliche Natriumsilikate mit spezifischen Gewichten im Bereich zwischen 0,5 und 1,2 herzustellen, die sich durch vollständige Löslichkeit in Wasser bei Umgebungstemperatur auszeichnen.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der Aufgabe aus, einen multifunktionell wirksamen Builder auf Natriumsilikatbasis zur Verfügung zu stellen, der sich durch eine bisher nicht beschriebene Kombination von Stoffeigenschaften und damit verbundene Vorteile im praktischen Einsatz auszeichnet.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform Natriumsilikate des Modulbereiches (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) von 1,3 bis 4 in der Form eines saugfähigen, feinteiligen Feststoffes in Scherbenstruktur mit der Befähigung zur Minderung der Inkrustationsbildung beim Einsatz als Builderkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese erfindungsgemäßen Natriumsilikate kennzeichnen sich insbesondere dadurch, daß sie als röntgenamorphes übertrocknetes Gut — im nachfolgenden auch als "primäres Trocknungsgut" bezeichnet — mit Wassergehalten im Bereich unterhalb 15 Gew.-% und mit Schüttgewichten des unverdichteten Feststoffgutes gleich oder kleiner $0,5 \text{ g/cm}^3$ ausgebildet sind, das durch Auftrocknung einer wäßrigen Natriumsilikatzubereitung unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungsmedium und/oder durch Tempern eines sprühtrockneten Natriumsilikats mit Wassergehalten von wenigstens 15 Gew.-% bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 450°C bei gleichzeitiger oder nachfolgender Krafteinwirkung zur Ausbildung der Scherbenstruktur hergestellt worden ist. Dieser Scherbenstruktur kommt dabei eine essentielle Bedeutung zu. Es werden darunter muldenförmige Halbschalen mit gebrochenem Rand verstanden, deren Teilchengröße vorzugsweise zwischen 10 und $200 \mu\text{m}$ liegt, wobei Werte von 20 bis $120 \mu\text{m}$ und insbesondere zwischen 50 und $100 \mu\text{m}$ besonders bevorzugt sind. Die Wandstärke dieser Schalen beträgt dabei vorzugsweise 1 bis $5 \mu\text{m}$. Als makroskopische Vergleichsstruktur können zerkleinerte Eierschalen herangezogen werden.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft feste Wasch- und Reinigungsmittel mit Schüttgewichten von wenigstens etwa $0,7 \text{ g/cm}^3$, enthaltend Tenside in Abmischung mit die Wasch- und Reinigungskraft verstärkenden Builderkomponenten zusammen mit weiteren Hilfs- und/oder Wertstoffen sowie schütt- und rieselfähige Wertstoffgemische zur Verwendung im genannten Gebiet, enthaltend eine oder mehrere Builderkomponente(n), die wenigstens anteilig auf Basis von wasserlöslichen Natriumsilikaten mit einem Modul von 1,3 bis 4 in Abmischung mit weiteren Wert- und/oder Hilfsstoffen des genannten Einsatzgebietes basieren. Diese Mehrstoffgemische kennzeichnen sich dadurch, daß sie — insbesondere zur Ausbildung und/oder Verstärkung der Inkrustationsminderung, d. h. zur Verbesserung der sekundären Wasch- und Reinigungskraft — wasserlösliche röntgenamorphe Natriumsilikate als Mischungskomponente enthalten, die durch Auftrocknung wäßriger Natriumsilikatzubereitungen zu einem übertrockneten rieselfähigen Feststoffgut mit Restwassergehalten bis höchstens 15 Gew.-% und Schüttgewichten von höchstens $0,5 \text{ g/cm}^3$ hergestellt worden sind. Dabei besitzen die im Gemisch vorliegenden röntgenamorphen Natriumsilikate die zuvor angegebene Scherbenform und zeichnen sich insbesondere durch das Vorliegen mikrokristalliner Feststoffbereiche aus.

Die erfindungsgemäße Lehre erfaßt schließlich die Verwendung der angegebenen röntgenamorphen übertrockneten Natriumsilikate des angegebenen Modulbereichs mit Restwassergehalten bis zu 15 Gew.-% als multifunktionelle Mischungskomponenten mit Builderwirkung und hoher Aufnahmekapazität für fließfähige Hilfs- und Wertstoffe in Abmischungen des Bereichs fester Wasch- und Reinigungsmittel oder hierfür geeigneter Vorgemische. Die erfindungsgemäß zu verwendenden röntgenamorphen übertrockneten Natriumsilikate zeichnen sich insbesondere durch die folgende Kombination von Stoffeigenschaften aus: Schüttgewichte gleich oder kleiner $0,5 \text{ g/cm}^3$, spezifische BET-Oberfläche von mindestens $5 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie kumulatives Volumen oberhalb $100 \text{ mm}^3/\text{g}$. Wesentliche Elemente dieser Definition werden durch die erwähnte Scherbenstruktur des übertrockneten röntgenamorphen Natriumsilikats bestimmt, beziehungsweise sichergestellt.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Das die unterschiedlichen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Handelns verbindende Bestimmungselement ist die Builderkomponente auf Natriumsilikatbasis. Die übergeordnete Zielvorstellung der Erfindung ist hier, für den angesprochenen Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel eine Feststoffkomponente vorzuschlagen, die sich einerseits durch eine vielgestaltige Multifunktionalität auszeichnet, zum anderen aber sowohl bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln in heute gewünschten Angebotsformen als auch beim praktischen Einsatz dieser Wasch- und Reinigungsmittel neue und verbesserte Möglichkeiten eröffnet. Die wesentlichen Parameter dieser bestimmenden Komponente im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns werden dementsprechend nachfolgend zunächst dargestellt.

Der erfindungsgemäß zum Einsatz kommende Natriumsilikatbuilder ist ein feinteiliger Feststoff hoher und rascher Wasserlöslichkeit, der sich durch eine Mehrzahl ausgewählter und miteinander verbundener Stoffparameter auszeichnet. Seine Herstellung ist — ausgehend von Wasserglaslösungen der nachfolgend angegebenen Parameter oder auch ausgehend von konventionell durch insbesondere Sprühtrocknung hergestellten festen rieselfähigen Natriumsilikatpulvern — auf verschiedenen Wegen möglich.

Ein erstes wichtiges Bestimmungselement der erfindungsgemäßen Builderkomponente ist ihre röntgenamorphe Beschaffenheit. Amorphe Alkalisilikate werden schon seit langer Zeit in Waschmitteln eingesetzt, ihre

Funktion besteht im wesentlichen darin, die für den Waschprozeß notwendige Alkalität zu liefern. In marktgängigen Waschmitteln werden amorphe Natriumsilikate als sprühgetrocknete Wassergläser mit dem Modul ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Gewichtsverhältnis) von ca. 2 bis 3,5 verwendet. Diese Feststoffpulver enthalten üblicherweise ca. 18 bis 20 Gew.-% Wasser und zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß sie nur eine sehr geringe spezifische Oberfläche nach BET (DIN 66131) aufweisen, die wesentlich kleiner als $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ist. Auch ist deren kumulatives Volumen, bestimmbar über Hg-Porosimetriemessungen (in Anlehnung an DIN 66133) sehr gering und erreicht üblicherweise Werte bis $50 \text{ mm}^3/\text{g}$. Die Aufnahmekapazität dieser sprühgetrockneten Wassergläser gegenüber flüssigen Komponenten, beispielsweise nichtionischen Tensiden, ist äußerst gering. Schon bei Zugaben von 5 Gew.-% des Niotensids verlieren die Feststoffe ihre Pulvereigenschaften und verkleben untereinander. Die erfindungsgemäß jetzt zum Einsatz kommenden feinteiligen Feststoffbuilder können sich zwar in einer Reihe von Stoffparametern mit den entsprechenden Werten der handelsüblichen Wassergläser in Feststoffform überschneiden, in der Summe ihrer Eigenschaften unterscheiden sie sich jedoch grundlegend.

Die erfindungsgemäßen Builderkomponenten sind röntgenamorphe Natriumsilikate des üblicherweise im hier angesprochenen Gebiet zum Einsatz kommenden Modulbereiches von 1 bis 4, insbesondere innerhalb des Bereiches von 1,3 bis 3,7. Besondere Bedeutung kommt Modulwerten von wenigstens 1,5 und dabei insbesondere dem Bereich von 1,5 bis 3,3 zu. Bevorzugte weitere untere Grenzwerte für den Modulbereich liegen bei 1,7 und insbesondere bei 1,9, während weiterhin bevorzugte Obergrenzen bei Modulwerten von 3,0 und insbesondere 2,7 liegen. In der bisherigen Praxis der Verwendung amorpher Wassergläser in Waschmitteln kann Modulwerten um 2 — also den Disilikatverbindungen — eine besondere Bedeutung zukommen. Auch erfindungsgemäß sind Wassergläser dieses Modulwertes geeignet. In wichtigen Ausführungsformen der Erfindung werden jedoch Natriumsilikatbuilder beziehungsweise Buildergemische eingesetzt, die wenigstens anteilsweise von diesem Modulwert abweichen und im übrigen im angegebenen Zahlenrahmen liegen. Hier bevorzugte Ausführungsformen kennzeichnen sich dadurch, daß wenigstens 5 Gew.-% und insbesondere wenigstens 10 bis 20 Gew.-% des röntgenamorphen Natriumsilikatbuilders vom Modulwert 2 abweichen.

Ein weiteres wichtiges Bestimmungselement für die Builderkomponenten der erfindungsgemäßen Definition ist in ihrem Wassergehalt zu sehen. Die Erfindung sieht hier den Einsatz von feinteiligen Natriumsilikaten im übergetrockneten Zustand vor. Geeignet sind insbesondere Produkte mit Wassergehalten von höchstens und vorzugsweise kleiner als 15 Gew.-%, wobei dem Bereich von etwa 1 bis 13 Gew.-% und dabei wiederum dem Bereich von wenigstens etwa 3 Gew.-% Wasser, besondere Bedeutung zukommen kann. In einer wichtigen Ausführungsform kommen übergetrocknete röntgenamorphe Natriumsilikate des angegebenen Modulbereiches mit Wassergehalten oberhalb etwa 6 Gew.-% und insbesondere des entsprechenden Bereiches bis etwa 13 bis 15 Gew.-% in Betracht.

Übergetrocknete Natriumsilikate dieser Art zeichnen sich als primäres Trocknungsgut durch extrem geringe Schüttdichten aus. Erfindungsgemäß sind dementsprechend Natriumsilikatbuilder der geschilderten Art bevorzugt, die Schüttdichten gleich oder kleiner $0,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ und insbesondere von höchstens etwa $0,4 \text{ g}/\text{cm}^3$ besitzen. Schüttdichten des primären Trocknungsgutes unterhalb des zuletzt genannten Zahlenwertes können besonders bevorzugt sein, als geeigneter Zahlenbereich ist hier für die Schüttdichten insbesondere zu nennen 0,1 bis $0,35 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Ein primäres Trocknungsgut auf Natriumsilikatbasis dieser Art ist durch eine Reihe von Herstellverfahren zugänglich, auf die nachfolgend noch im einzelnen eingegangen wird. Unabhängig von der jeweils speziellen Herstellung zeichnen sich diese erfindungsgemäß bevorzugten Anbietungsformen des feinteiligen Natriumsilikats durch hohe BET-Oberflächen (DIN 66131) und durch hohe Zahlenwerte zum kumulativen Volumen (DIN 66133) aus. Die BET-Oberfläche erfindungsgemäß besonders brauchbarer Builder liegt bei wenigstens etwa $5 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei unteren Grenzwerten für diese BET-Oberfläche von wenigstens etwa $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere von wenigstens etwa $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bis beispielsweise etwa $20 \text{ m}^2/\text{g}$ besondere Bedeutung zukommt. Das kumulative Volumen dieser Builder in der Form des primären Trocknungsgutes liegt in der Regel bei Werten von wenigstens $100 \text{ mm}^3/\text{g}$, wobei entsprechende Werte von wenigstens $150 \text{ mm}^3/\text{g}$ und insbesondere von wenigstens $200 \text{ mm}^3/\text{g}$ besonders bevorzugt sind.

Die hier zuletzt geschilderten Stoffparameter der niederen Schüttdichten und hohen Werte für die BET-Oberfläche und das kumulative Volumen stehen in Beziehung zur Struktur des Feststoffgutes. Es handelt sich bei Materialien dieser Art in der Regel um ein übergetrocknetes und damit versprödetes Wasserglas, das durch geeignete Verfahrensmaßnahmen zu einem scherbenartigen Gut aufgebrochen ist. Die Ausbildung dieser Scherbenstruktur führt zu den hier zitierten wichtigen physikalischen Eigenschaften. Die vorgängige Versprödung durch Obergetrocknung hat offensichtlich wichtigen Einfluß auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Builderkomponenten im Rahmen des Gesamtwaschmittels. Auffallend ist dabei insbesondere — zusätzlich zur Verbesserung der Primärwaschkraft — die Verstärkung der Inkrustationsinhibierung und damit die Verbesserung der sogenannten sekundären Waschkraft von beispielsweise Textilwaschmitteln.

Die Löslichkeit und Lösegeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Builderkomponenten in Wasser ist grundsätzlich gut. Dabei gilt jedoch die folgende Besonderheit: Man beobachtet ein nachträgliches Lösen von Silikat im Vergleich zum Alkali. Gegenüber bisher üblichen Handelsprodukten liegt hier eine wichtige Abweichung vor, die möglicherweise insbesondere im Zusammenhang mit der Verbesserung der sekundären Waschkraft zu sehen ist. Die Lösegeschwindigkeit des primären Trocknungsgutes liegt vorzugsweise bei höchstens etwa 1 Minute unter Standardbedingungen (95 Gew.-%/40°C).

Das Aufnahmevermögen des primären Trocknungsgutes im Sinne der erfindungsgemäßen Definition für Flüssigkomponenten ist überraschend hoch. Vermutlich spielt auch hier der Scherbencharakter in der räumlichen Ausgestaltung des primären Trocknungsgutes eine wichtige Rolle. In geeigneten Mischaggregaten können beispielsweise mindestens 40 bis 50 Gew.-% — bezogen auf das Gewicht des Alkalisilikatbuilders — an Flüssigkomponenten wie entsprechenden Niotensiden aufgebracht werden. Bei wichtigen Ausführungsformen der

erfindungsgemäßen Builderkomponenten können die Flüssigbestandteile mengengleich aufgenommen werden, wobei es auch möglich ist, wenigstens das Doppelte des Eigengewichts an Flüssigkomponente — wieder bezogen auf das Gewicht des erfindungsgemäß definierten Natriumsilikatbuilders — einzutragen und hier zu binden.

Die Herstellung der im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre übertrockneten Natriumsilikate kann sowohl von wäßrigen fließfähigen Natriumsilikatzubereitungen als auch von bereits vorliegenden Trockenformen des Natriumsilikats — insbesondere ausgehend von einem sprühgetrockneten Natriumsilikat — erfolgen. Wesentlich ist die hinreichende Entfernung des Wassers aus dem aufzutrocknenden Gut in den zahlenmäßig zuvor definierten Bereich des übertrockneten Natriumsilikats. Die erfindungsgemäß geforderte hinreichende Absenkung des Wassergehaltes kann insbesondere durch Behandlung des feinteiligen Gutes bei hinreichend über 100°C erhöhten Temperaturen erfolgen. Geeignet ist hier insbesondere der Temperaturbereich bis maximal 500°C, vorzugsweise von 120 bis 450°C. Es bilden sich zunächst versprödete Materialschichten des Natriumsilikats aus — beispielsweise entsprechend versprödete Hohlkugeln eines sprühgetrockneten Produktes — die schon beim Eintrag mäßiger Scher- beziehungsweise Schlagkräfte zur gewünschten Scherbenstruktur aufbrechen. In einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung werden damit Natriumsilikate der geschilderten Stoffparameter zur Verfügung gestellt, die durch Auftrocknung einer wäßrigen Natriumsilikatzubereitung unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungsmedium und/oder durch Tempern eines sprühgetrockneten Natriumsilikats mit Wassergehalten von wenigstens 15 Gew.-% bei Temperaturen von 120 bis 450°C und erforderlichenfalls bei gleichzeitiger und nachfolgender Krafteinwirkung zur Ausbildung der Scherbenstruktur hergestellt worden sind. Die Auftrocknung des wasserhaltigen Gutes zum übertrockneten Material im Sinne der erfindungsgemäßen Definition und dessen Zerstörung zur Scherbenstruktur kann in einem Verfahrensschritt oder auch getrennt voneinander durchgeführt werden.

Ein Beispiel für die Gewinnung der erfindungsgemäßen Builderfeststoffe in einem integralen Arbeitsschritt liegt im Einsatz von Turbotrocknern, die insbesondere mit Schlageinrichtungen ausgerüstet sein können, so wie sie beispielsweise in der eingangs zitierten EP-A-0 542 131 beschrieben sind. Abweichend von der Lehre dieser Druckschrift wird erfindungsgemäß jetzt ein solcher Turbotrockner aber unter Bedingungen gefahren, die nicht zum Erhalt der Granulatstruktur, sondern zur gezielten Erzeugung und zum Brechen aufgeblähter Partikel führen. Aber auch die Kombination einer Sprühtrocknung flüssiger Wasserglaslösungen zum rieselfähigen Feststoff und die nachfolgende Temperung bei Temperaturen von beispielsweise 200 bis 450°C führt bereits zu der erfindungsgemäß angestrebten Vergrößerung der Oberfläche des Feststoffmaterials. Durch den zusätzlichen Energieeintrag beispielsweise in Misch-, Mahl- oder Knetaggregaten bricht dann das übertrocknete Gut im angestrebten Sinne, so daß die hohe innere Oberfläche für Flüssigkomponenten verfügbar wird.

Charakteristisch für die röntgenamorphen Trockenprodukte im Sinne der erfindungsgemäßen Definition ist, daß mit Hilfe der Elektronenbeugung mikrokristalline Anteile festgestellt werden können. Im Rahmen dieser Erfindung bedeutet dabei Mikrokristallinität, daß zwar Nahordnungen der einzelnen Bausteine vorhanden sind, jedoch übergreifende Fernordnungen fehlen, so daß im Röntgenbeugungsspektrum keine Reflexe auftreten und die Silikate somit als röntgenamorph charakterisierbar sind.

Wie eingangs angegeben, umfaßt die Erfindung weiterführende Ausführungsformen, in denen die hier in ihren Stoffeigenschaften geschilderten übertrockneten Natriumsilikatbuilder als Bestandteil von insbesondere festen Wasch- und Reinigungsmitteln oder aber als Bestandteil in Vorgemischen für die Herstellung von solchen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt sind. Die erfindungsgemäße Lehre umfaßt in dieser Ausgestaltung praktisch beliebige Stoffkombinationen, in denen die multifunktionelle Kombination von Stoffparametern wenigstens anteilig ausgenutzt werden soll.

Für die Ausbildung und Konfektionierung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln oder Vorgemischen für diesen Einsatzzweck können die erfindungsgemäß beschriebenen Builderkomponenten dann besonders wichtige Mischungsbestandteile sein, wenn bei Raum- und/oder Verarbeitungstemperatur flüssige Mischungsbestandteile in nicht unwesentlichen Mengen in das Wirkstoffgemisch eingearbeitet werden sollen. Durch die hohen BET-Oberflächen und das zur Verfügung stehende kumulative Volumen der erfindungsgemäßen Builder wird eine wirkungsvolle Adsorption von Flüssigkomponenten ermöglicht, ohne daß die Pulvereigenschaften der Festkörper verloren gehen. Insbesondere gilt das auch für erhöhte Temperaturbereiche, die im Rahmen der Herstellung der bei Raumtemperatur festen Wertstoffzubereitungen durchschritten werden, in denen sich Mischungskomponenten, beispielsweise durch Schmelzen verflüssigen, die an sich bei Raumtemperatur fest sind.

Vorteilhaft ist für die Praxis aber nicht nur diese Befähigung, beträchtliche Flüssiganteile zu binden und damit gewissermaßen zu verfestigen, beim Eintrag des Mischgutes in die wäßrige Flotte kommt ein anderer Vorteil zum Tragen: Die innige Durchsetzung einer beispielsweise verzögert wasserlöslichen Komponente mit dem leicht wasserlöslichen anorganischen Builder in Scherbenstruktur im Sinne der erfindungsgemäßen Definition führt zu einer unmittelbaren Dispergierungshilfe beim Lösevorgang des aufgenommenen schwerer wasserlöslichen Gutes. Hier liegen wichtige verfahrenstechnische und anwendungstechnische Vorteile beispielsweise bei der Herstellung und Konfektionierung von Wasch- und Reinigungsmitteln in hochverdichteter Form, wie sie heute vom Verbraucher und vom Markt gewünscht und gefördert werden. Lediglich beispielhaft sei auf die Angebotsform der Textilwaschmittel in der Ausbildung als hochverdichtete Extrudate verwiesen.

Besondere Bedeutung kann den erfindungsgemäßen strukturgebenden Buildern in Scherbenform zur Bindung und Aufnahme von Flüssigkomponenten aus dem Bereich der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln zukommen. Als Beispiele seien hier bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen flüssige niotensidische Verbindungen, wasserhaltige Aniontensidpasten beziehungsweise Zubereitungen, aber auch Schmelzen beziehungsweise plastifizierte hochkonzentrierte Aniontenside, Schauminhibitoren wie Silikone und/oder Paraffine, aber auch Textilweichmacherformulierungen zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln für Haushalt und Gewerbe benannt. Die innige Vermischung der fließfähigen Komponenten mit der anorganischen Kompo-

nente mit großer Oberfläche und die Möglichkeit, diesen vorgegebenen Mischungszustand auch im Rahmen der Vollkonfektionierung der Wasch- und Reinigungsmittel aufrechtzuerhalten, sichert nicht nur die zunächst gewünschte Verfestigung des Wertstoffgemisches, insbesondere findet die funktionelle Absicherung der jeweiligen Wertstoffkomponente beim Einmischen in die wäßrige Waschflotte durch die mit großer Oberfläche und hoher Wasserlöslichkeit vorliegende Builderkomponente statt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Builderkomponenten besitzen durchweg hohe Calcium- und Magnesiumbindevormögen, in der Regel von mindestens 4 mval/g Produkt (berechnet auf die wasserfreie Substanz). Optimiert und sichergestellt wird damit die Funktionsfähigkeit auch gerade von gegenüber Wasserhärte empfindlichen Aktivsubstanzen bei ihrem Erstkontakt mit umgebender wäßriger Phase in der Waschflotte. Es leuchtet sofort ein, daß damit für die nachfolgenden Arbeitsschritte des Wasch- und Reinigungsprozesses wichtige Anfangshilfen gegeben werden. Verständlich wird daraus aber gerade auch ein wesentlicher Kern, in dem sich die erfindungsgemäße Lehre vom Stand der Technik unterscheidet: Die partikuläre Anbietungsform der erfindungsgemäß beschriebenen und eingesetzten Builderkomponenten auf Natriumsilikatbasis kennzeichnet sich unter anderem durch die mit der Scherbenform verbundene große zugängliche Oberfläche. Für den Reaktionsablauf der Auflösung des Wasch- und Reinigungsmittelgemisches in der Waschflotte und die Primärreaktionen der Interaktion zwischen wäßriger Flotte und Wirkstoffmischung führt das zu wichtigen Vorteilen gegenüber vergleichbaren Stoffmischungen, in denen die Builderkomponente in Form weitgehend abgerundeter kleiner Partikel mit insgesamt stark verringerter Oberfläche vorliegen beziehungsweise zum Einsatz kommen.

In dem hier betroffenen Gebiet der Abmischungen der erfindungsgemäßen röntgenamorphen Builder auf Natriumsilikatbasis mit weiterführenden Wert- und/oder Hilfsstoffen aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel werden die im jeweiligen Stoffgemisch vorliegenden Mengenverhältnisse von Builder zu aufgenommenem Wert- und/oder Hilfsstoff(gemisch) durch den Einsatzzweck unter Berücksichtigung des allgemeinen Fachwissens bestimmt. Lediglich beispielhaft seien einzelne charakteristische Fälle dargestellt:

In fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen liegt der Buildergehalt üblicherweise im Bereich von etwa 15 bis 60 Gew.-% — bezogen auf das Gesamtgewicht des festen Wasch- und Reinigungsmittels. Hier können erfindungsgemäß ausgestaltete Alkalisilikatbuilder den gesamten Builderanteil ausmachen. Ebenso ist es aber auch möglich, erfindungsgemäß ausgestaltete Builderkomponenten nur als einen Anteil eines weiteren an sich bekannte Mischungskomponenten mit Buildereigenschaften enthaltenden Gesamtgemisches einzusetzen. Mitentscheidend wird hier die angestrebte Funktion sein, die den erfindungsgemäß definierten Builderkomponenten im Rahmen des gesamten Wasch- und Reinigungsmittels zukommt. Sollen primär flüssige Wirkstoffkomponenten in verfestigter Form in das Gesamtgemisch eingetragen werden, die insbesondere in vergleichsweise geringen Zusatzmengen mitverwendet werden — beispielsweise Schauminhibitoren — dann kann der Gehalt solcher Wasch- und Reinigungsmittel an Alkalisilikatbuildern im erfindungsgemäßen Sinne vergleichsweise gering sein. Hier wird dann primär Gebrauch gemacht von der hohen Aufnahmekapazität des erfindungsgemäß definierten Materials für Flüssigphasen. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn im fertigen Wasch- und Reinigungsmittel den erfindungsgemäß definierten Buildern für den praktischen Anwendungszweck die überwiegende oder gar die alleinige Builderfunktion zukommt. Hier werden dann vergleichsweise große Mengen des Mehrstoffgemisches durch die erfindungsgemäß definierten Natriumsilikate ausgebildet sein.

Die Abmischung der erfindungsgemäßen Builderkomponenten mit flüssigen oder erschmolzenen Wert- und/oder Hilfsstoffen kompensiert den von der heutigen Waschmitteltechnologie empfundenen Nachteil für die in Scherbenform vorliegenden über trockneten Natriumaluminiumsilikate, der sich in ihrem niederen Schüttgewicht ausdrückt. Durch Aufnahme der Wert- und/oder Hilfsstoffe in fließfähigem Zustand wird das Schüttgewicht des kombinierten Materials sehr weitgehend frei variierbar. So können die Builderkomponenten auch in modernen Waschmitteln mit Schüttdichten von wenigstens etwa 0,7 g/cm³ eingesetzt werden.

Wenn auch die Abmischung der erfindungsgemäß definierten Builderkomponenten mit fließfähigen Wert- und/oder Hilfsstoffen wenigstens in einer ersten Verarbeitungsstufe eine bevorzugte Maßnahme — insbesondere im Sinne einer hinreichenden Verdichtung des Gutes — sein kann, so ist die Lehre der Erfindung hierauf jedoch nicht eingeschränkt. Auch die unmittelbare Abmischung mit Feststoffen führt zu wichtigen Vorteilen, die dann insbesondere in der Anwendung der Mehrstoffgemische als Wasch- und Reinigungsmittel liegen können. Zum Tragen kommt hier insbesondere die Fähigkeit der beschriebenen Builderkomponenten zur Verminderung der Inkrustationsbildung und damit zur Verbesserung der sekundären Waschkraft von insbesondere Textilwaschmitteln. Durch Wahl des Moduls — in Abstimmung mit der sonstigen Zusammensetzung des Mehrstoffgemisches und dem beabsichtigten Einsatzzweck — können Wirkungsoptimierungen in an sich bekannter Weise eingestellt werden. Die Erfindung sieht darüber hinaus vor, Gemische von unterschiedlichen Builderkomponenten im Sinne der erfindungsgemäßen Definition einzusetzen, die sich insbesondere durch ihre jeweiligen Modulwerte unterscheiden. Auf diese Weise können weiterführende Optimierungen in der Gesamtwirkung eingestellt werden.

Im nachfolgenden werden ohne Anspruch auf Vollständigkeit Angaben zu Mischungskomponenten gemacht, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Mehrstoffgemische mitverwendet werden können. Grundsätzlich steht hier der gesamte Bereich der Wert- und Hilfsstoffe aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung. Insbesondere kommen hier Tenside anionischer, nichtionischer, kationischer, amphoterer und/oder zwitterionischer Struktur sowie weitere anorganische und/oder organische Buildersubstanzen, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Enzyme und Enzymstabilisatoren, Schauminhibitoren, optische Aufheller, anorganische alkalische und/oder in Wasser neutral reagierende Salze, beispielsweise Sulfate oder Chloride, und Farb- und Duftstoffe in Betracht.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise die bekannten C₉—C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefin-sulfonate und Alkansulfonate in Betracht. Geeignet sind auch Ester von α -Sulfofettsäuren bzw. die Disalze der α -Sulfofettsäuren. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und

Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z. B. aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀—C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉—C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 2 oder 3,5 Mol Ethylenoxid, sind geeignet.

Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alk(en)ylsulfaten, insbesondere Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholsulfaten, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfierte Fettsäureglycerinestern und/oder α -Sulfofettsäureestern und/oder Alkylsulfosuccinaten. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside Alk(en)ylsulfate und Alkylbenzolsulfonate und optional α -Sulfofettsäuremethylester und/oder sulfierte Fettsäureglycerinester enthalten.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Ungesättigte Fettsäureseifen, die sich beispielsweise von der Ölsäure ableiten, können ebenfalls vorhanden sein, allerdings soll ihr Anteil an den Seifen 50 Gew.-% nicht überschreiten.

Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Der Gehalt der Mittel an anionischen Tensiden beträgt im allgemeinen zwischen 5 und 40 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂—C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉—C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃—C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂—C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂—C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂—C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Der Anteil der nichtionischen Tenside in den Mitteln beträgt im allgemeinen 2 bis 25 Gew.-%.

Als weitere anorganische Buildersubstanzen können alle bisherigen üblicherweise eingesetzten Buildersubstanzen eingesetzt werden. Zu diesen zählen insbesondere Zeolithe, kristalline Schichtsilikate, ja sogar Phosphate, wenn ihr Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Ihr Gehalt kann in Abhängigkeit des Gehalts an den erfindungsgemäßen röntgenamorphen und übertrockneten Silikaten mit Scherbenstruktur in einem weiten Bereich variieren. Die Summe aus üblichen Buildersubstanzen und den erfindungsgemäßen Silikaten beträgt üblicherweise 10 bis 60 Gew.-%.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Terpolymere, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (P 43 00 772.4) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate (P 42 21 381.9) enthalten.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 oder der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 30 393.0 beschrieben wird.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten.

Zusätzlich zu den Silikaten können die Mittel auch weitere wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate und Carbonate, vorzugsweise in ihrer Alkalimetallsalzform, enthalten. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat kann dabei beispielsweise bis zu etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 15 Gew.-% betragen und liegt bei einem Gehalt der Mittel an den erfindungsgemäßen Silikaten von oberhalb 20 Gew.-% insbesondere bei Werten bis etwa 10 Gew.-%. Nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 19 578.4 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxyphosphosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxalinsäure oder Diperoxododecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetra-acylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schaumminhibitoren zuzusetzen. Als Schaumminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nicht-tensidartige Schaumminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schaumminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schaumminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schaumminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäu-

ren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) in Betracht.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Das Schüttgewicht der bevorzugten granularen Wasch- oder Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäßen Silikate enthalten, beträgt im allgemeinen 300 bis 1200 g/cm³, vorzugsweise jedoch 500 bis 1100 g/cm³. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Wasch- und Reinigungsmittel mit Schüttgewichten von wenigstens 700 g/cm³. Ihre Herstellung kann nach jedem der bekannten Verfahren wie Mischen, Sprühtrocknung, Granulieren und Extrudieren erfolgen, wobei die erfindungsgemäßen röntgenamorphen und übertrockneten Silikate und vorzugsweise die mit fließfähigen Wertstoffen aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere mit Niotensiden, beladenen Silikate vorteilhafterweise zu den übrigen Komponenten des Mittels hinzugemischt werden. Geeignet sind insbesondere solche Verfahren, in denen mehrere Teilkomponenten, beispielsweise sprühtrocknete Komponenten und granuliert und/oder extrudierte Komponenten miteinander vermischt werden. Insbesondere in Granulations- und Extrusionsverfahren ist es bevorzugt, die gegebenenfalls vorhandenen Aniontenside in Form eines sprühtrockneten, granulierten oder extrudierten Compounds entweder als Zumischkomponente in den genannten Verfahren oder als Additiv nachträglich zu anderen Granulaten einzusetzen. Ebenso ist es möglich und kann in Abhängigkeit von der Rezeptur von Vorteil sein, wenn weitere einzelne Bestandteile des Mittels, beispielsweise Carbonate, Citrat bzw. Citronensäure oder andere Polycarboxylate bzw. Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Zeolith und/oder Schichtsilikate, beispielsweise schichtförmige kristalline Disilikate, nachträglich zu sprühtrockneten, granulierten und/oder extrudierten Komponenten hinzugemischt werden.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von röntgenamorphen übertrockneten Silikaten

In einem Turbotrockner/Granulator der Firma Vomm (Italien) wurde eine 55gew.-%ige wäßrige Wasserglaslösung (Na₂O : SiO₂ 1 : 2,0) bei einer Temperatur des eingesetzten Heizgases (Luft) von 250°C und bei einer Verweilzeit von 60 Sekunden auf ein röntgenamorphes Silikat mit Scherbenstruktur und einem Wassergehalt von 7,6 Gew.-% getrocknet. Ein analoges Ergebnis wurde erhalten, wenn die Wasserglaslösung in einem ersten Trocknungsschritt nur 20 Sekunden im Turbotrockner/Granulator verweilte und das angetrocknete Gut zwei weiteren Trocknungsschritten von je 20 Sekunden in dem Turbotrockner/Granulator ausgesetzt wurde.

Die Bestimmung des Calciumbindevermögens dieses röntgenamorphen und übertrockneten Silikats erfolgte potentiometrisch mit einer Calcium-sensitiven Elektrode der Firma Orion. Hierzu wurden zunächst in einem auf 25°C thermostatisierten Glasgefäß 1 l Wasser von 30°d (entsprechend 30 mg Cao/l) vorgelegt, diese Lösung mit Natronlauge auf pH 11,5 und mit Kaliumchlorid zur Simulation eines für ein Waschmittel üblichen Elektrolytgehalts auf eine 0,08 molare Kaliumchlorid-Lösung eingestellt. Je 1 g der zu untersuchenden Substanz wurden in 5 ml Ethanol gelöst und unter Rühren zu der Kaliumchlorid-Lösung hinzugegeben. Die Abnahme der Calciumhärte wurde mittels eines Computers als Funktion der Zeit (Resthärte) bestimmt.

Das Calciumbindevermögen des röntgenamorphen übertrockneten Silikats wies nach 300 Sekunden eine Resthärte von 3°d auf. Überraschenderweise stieg die Resthärte jedoch im weiteren Zeitverlauf wieder an und erreichte nach 1200 Sekunden den Wert 7,5°d. Obwohl zur Zeit noch ungeklärt ist, wie es zu dem Phänomen des Wiederanstiegs der Resthärte kommt, ist doch ersichtlich, daß erfindungsgemäße röntgenamorphe übertrocknete Silikate sehr schnell den Härtebildner Calcium binden.

In einem Vergleichsbeispiel wurde das Calciumbindevermögen eines kristallinen schichtförmigen Disilikats (SKS 6®, Handelsprodukt der Hoechst AG) gemessen. Hier wurde keine Anomalie eines Rückgangs der Restwasserhärte mit einem in dem beobachteten Zeitintervall anschließenden Wiederanstieg gefunden. Allerdings betrug die Restwasserhärte im Falle des SKS 6® nach 300 Sekunden etwa 27°d und nach 1200 Sekunden 24,4°d.

Zusätzlich wurde in einem weiteren Test die Auflösengeschwindigkeit untersucht, wobei die Zeiten gemessen

wurden, innerhalb der sich 80 Gew.-% bzw. 95 Gew.-% von 5 g des Silikats in 500 g demineralisiertem Wasser in einem Rührgefäß bei 40°C (Konzentrationsmessung über die Leitfähigkeit) gelöst hatten. Dabei wurden Lösezeiten von 16 Sekunden (80%) und 25 Sekunden (95%) ermittelt. Zum Vergleich wurde der Versuch mit SKS 6® wiederholt. Hier wurden Lösezeiten von 52 Sekunden (80%) und 80 Sekunden (95%) gefunden.

- 5 Zusätzlich wurde in einem weiteren Test die spezifische Oberfläche des röntgenamorphen Silikats nach BET (DIN 66131; Probenvorbereitung: 200°C und 10^{-6} Torr) bestimmt. Es wurde ein Wert für die spezifische Oberfläche von 13,4 m²/g ermittelt.

Beispiel 2

10

Inkrustationsinhibierung

- Es wurden granulare Waschmittel nachstehender Zusammensetzung (erfindungsgemäßes Mittel M1 sowie Vergleichsbeispiel V1) in herkömmlicher Weise zusammengemischt und getestet. Dabei enthielt das erfindungsgemäße Mittel M1 als silikatischen Builder ein röntgenamorphes übertrocknetes Silikat gemäß Beispiel 1 und das Vergleichsbeispiel SKS 6®.

	Zusammensetzung	(in Gew.-%)
20	Talgfettalkoholsulfat	8,5
	C ₁₂ —C ₁₈ -Fettalkohol mit 5 EO	16,5
	Talgfettalkohol mit 5 EO	1,8
	C ₁₂ —C ₁₈ -Fettsäureseife-natriumsalz	0,8
25	silikatischer Builder	34,0
	Perboratmonohydrat	16,0
	TAED	6,0
	Polyethylenglykol (relative Molekülmasse 400)	2,0
	Protease	1,24
30	Entschäumergranulat auf Silikonölbasis	0,6
	Natriumsulfat und Wasser	Rest

- Die Prüfung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,5 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt, wobei das Testgewebe zum Teil mit üblichen Testanschmutzungen zur Prüfung des Primärwaschvermögens imprägniert war und zum Teil zur Prüfung des Sekundärwaschvermögens aus weißem Gewebe bestand. Als Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, WFK), Wirkware (Baumwolltrikot, B), Nessel (BN) und Frottiergewebe (FT) verwendet.

- 40 Waschbedingungen: Leitungswasser von 23° d (äquivalent zu 230 mg Cao/l), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine 80 g, Wascht Temperatur 25 bis 90° C (Aufheizzeit 60 Minuten, 15 Minuten bei 90° C), Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1 : 5,7, 4maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern, Trocknen.

- 45 Die Primärwaschleistungen der Mittel M1 und V1 waren vergleichbar.

Nach 25 Waschzyklen wurde der Aschegehalt der Textilproben quantitativ bestimmt. Das erfindungsgemäße Mittel M1 zeigte sowohl an den Einzelgeweben mit Ausnahme von Wirkware als auch im Durchschnitt über alle Gewebe bessere Aschegehalte als das Vergleichsbeispiel V1.

50

Tabelle 1

		Gew.-% Asche				
55		FT	BN	B	WFK	Ø
	Anfangswert	0,55	0,12	0,72	0,28	0,42
60	M1	1,92	1,95	1,81	4,48	2,54
	V1	2,18	2,75	1,38	4,58	2,72

Beispiel 3

65

Beladung von röntgenamorphen übertrockneten Silikaten

Es wurde 1 kg des röntgenamorphen übertrockneten Silikats gemäß Beispiel 1 in einem handelsüblichen

Mischer mit C₁₂—C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO und C₁₂—C₁₄-Fettalkohol mit 3 EO im Gewichtsverhältnis 80 : 20 innerhalb von 2 Minuten beaufschlagt. Zum Vergleich wurde dieses Beispiel mit Zeolithpulver und SKS 6® wiederholt. Die Tabelle 2 gibt an, welche Mengen an Niotensid von dem jeweiligen Träger aufgenommen werden konnten, ohne daß die Rieselfähigkeit der imprägnierten Produkte verloren ging.

Tabelle 2

Beladung verschiedener Trägermaterialien mit Niotensid

Träger (1 kg)	Menge Niotensid (in kg)	
Silikat gemäß Beispiel 1	2,4	
Zeolithpulver	0,22	
SKS 6®	0,68	

Patentansprüche

1. Natriumsilikate des Modulbereichs (Molverhältnis SiO₂/Na₂O) von 1,3 bis 4 in der Form eines feinteiligen Feststoffes in Scherbenstruktur mit der Befähigung zur Minderung der Inkrustationsbildung beim Einsatz als Builderkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie als röntgenamorphes übertrocknetes Gut (primäres Trocknungsgut) mit Wassergehalten im Bereich unterhalb 15 Gew.-% und Schüttgewichten des unverdichteten Feststoffgutes gleich oder kleiner 0,5 g/cm³ vorliegen, das durch Auftrocknung einer wäßrigen Natriumsilikatzubereitung unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungsmedium und/oder durch Tempern eines sprühgetrockneten Natriumsilikats mit Wassergehalten von wenigstens 15 Gew.-% bei Temperaturen von 120 bis 450°C, erforderlichenfalls bei gleichzeitiger oder nachfolgender Krafteinwirkung zur Ausbildung der Scherbenstruktur, hergestellt worden ist. 20
2. Natriumsilikate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als primäres Trocknungsgut Schüttgewichte unterhalb 0,4 g/cm³ und insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis 0,35 g/cm³ aufweisen. 25
3. Natriumsilikate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als primäres Trocknungsgut mit einer spezifischen BET-Oberfläche von mindestens 5 m²/g — bevorzugt mindestens 7,5 m²/g und insbesondere mindestens 10 bis 20 m²/g — und vorzugsweise einem kumulativen Volumen oberhalb 100 mm³/g — insbesondere oberhalb 150—200 mm³/g — ausgebildet sind. 30
4. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Teilchengrößen von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 120 µm und insbesondere von 50 bis 100 µm bei Wandstärken von 1 bis 5 µm aufweisen. 35
5. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als primäres Trocknungsgut mikrokristalline Feststoffanteile — bestimmt durch Elektronenbeugung — aufweisen. 40
6. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie in ihren Modulwerten zu wenigstens 5 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 10 bis 20 Gew.-% vom Modul 2 abweichen.
7. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Aufnahme von wenigstens mengengleichen Gewichtsanteilen eines fließfähigen Gutes ohne Verlust ihrer rieselfähigen Beschaffenheit befähigt sind, wobei solche Natriumsilikate der angegebenen Art bevorzugt sein können, die wenigstens das Doppelte ihres Eigengewichts an fließfähiger Phase aufnehmen können ohne zu verklumpen. 45
8. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als primäres Trocknungsgut Restwassergehalte oberhalb 6 Gew.-%, insbesondere 6 bis 13 Gew.-%, aufweisen.
9. Natriumsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das übertrocknete Gut durch Auftrocknen fließfähiger wäßriger Lösungen der Natriumsilikate mittels Heißgasen in Rahmen einer Sprühtrocknung mit nachfolgendem Tempern zur Über Trocknung und Zerstörung der Hohlkugelstruktur oder in einer Vorrichtung hergestellt worden ist, die den zusätzlichen Eintrag von mechanischer Energie in das zu trocknende Flüssig- und/oder Festgut ermöglichen. 50
10. Natriumsilikate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie unter Einsatz von Turbotrocknern als röntgenamorphes übertrocknetes Gut mit Schüttgewichten bevorzugt unter 0,4 g/cm³ gewonnen worden sind. 55
11. Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit Schüttgewichten vor wenigstens 0,7 g/cm³, enthaltend Tenside in Abmischung mit die Wasch- und Reinigungskraft verstärkenden Builderkomponenten, zusammen mit weiteren Hilfs- und/oder Wertstoffen, sowie schütt- und rieselfähige Wertstoffgemische zur Verwendung im genannten Gebiet, enthaltend eine oder mehrere Builderkomponente(n), wenigstens anteilig auf Basis von wasserlöslichen Natriumsilikaten mit einem Modul von 1,3 bis 4, in Abmischung mit weiteren Wert- und/oder Hilfsstoffen des genannten Einsatzgebietes, dadurch gekennzeichnet, daß sie — insbesondere zur Ausbildung und/oder Verstärkung der Inkrustationsminderung (sekundäre Wasch- und Reinigungskraft) — wasserlösliche röntgenamorphe Natriumsilikate als Mischungskomponente enthalten, die durch Auftrocknung wäßriger Natriumsilikatzubereitungen zu einem übertrockneten rieselfähigen Feststoffgut mit Restwassergehalten bis höchstens 15 Gew.-% und Schüttgewichten von höchstens 0,5 g/cm³ hergestellt worden sind. 60 65

12. Mehrstoffgemische nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die im Gemisch vorliegenden röntgenamorphen Natriumsilikate in Form von Hohlkugelscherben ausgebildet sind und bevorzugt mikrokristalline Feststoffbereiche aufweisen.

13. Mehrstoffgemische nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß übertrocknete Natriumsilikate mit Restwassergehalten im Bereich von etwa 3 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 12 Gew.-%, als Mischkomponenten eingearbeitet sind.

14. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die eingearbeiteten übertrockneten Natriumsilikate eine Lösegeschwindigkeit in Wasser (Standardbedingungen 95 Gew.-%/40°C) unterhalb 1 Minute aufweisen.

15. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Modul der eingearbeiteten röntgenamorphen Natriumsilikate im Bereich von etwa 1,5 bis 3,0, vorzugsweise im Bereich von 1,7 bis 2,7 liegt.

16. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die eingearbeiteten übertrockneten Natriumsilikate unter Mitverwendung einer Heißgasphase als Trocknungshilfe aufgetrocknet und dabei oder nachfolgend zur Scherbenform aufgebrochen worden sind.

17. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die übertrockneten Natriumsilikate durch Auftrocknen fließfähiger wäßriger Lösungen der Natriumsilikate mittels Heißgasen im Rahmen einer Sprühtrocknung und nachfolgendem Tempern im Temperaturbereich bis etwa 500°C unter Zerstörung der Hohlkugelstruktur oder in Vorrichtungen hergestellt worden sind, die den zusätzlichen Eintrag von mechanischer Energie in das zu trocknende Gut ermöglichen.

18. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie als röntgenamorphen Mischungsbestandteil auf Natriumsilikatbasis entsprechende Produkte enthalten, die im übertrockneten scherbenförmigen Primärzustand eine spezifische BET-Oberfläche von mindestens 10 m²/g sowie bevorzugt ein kumulatives Volumen oberhalb 100 mm³/g aufweisen.

19. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie das röntgenamorphe Natriumsilikat in Abmischung mit fließfähigen Wertstoffen aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, wobei als fließfähige Komponenten insbesondere Niotenside, flüssige Zubereitungen von Aniontensiden, plastifizierte hochkonzentrierte Aniontenside, fließfähige Textilweichmacherformulierungen und/oder Schauminhibitoren, insbesondere aus der Klasse der Silikone und/oder Paraffine, vorliegen.

20. Mehrstoffgemische nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie als partikuläre Wertstoffkonzentrate ausgebildet sind, in denen die Beladung der Natriumsilikate wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 100 Gew.-% und insbesondere wenigstens 200 Gew.-% — Gew.-% bezogen auf das Gewicht des scherbenförmigen Trägers — ausmacht.

21. Verwendung von röntgenamorphen übertrockneten Natriumsilikaten des Modulbereichs (Molverhältnis SiO₂/Na₂O) von 1,3 bis 3,7 mit Restwassergehalten bis zu 15 Gew.-% bei unteren Grenzwerten des Restwassers von wenigstens etwa 1 Gew.-% und vorzugsweise von wenigstens etwa 6 Gew.-% und den nachfolgenden Stoffeigenschaften des primären Trocknungsgutes: Schüttgewichte gleich oder kleiner 0,5 g/cm³, spezifische BET-Oberfläche von mindestens 5 m²/g sowie kumulatives Volumen oberhalb 100 mm³/g, als multifunktionelle Mischungskomponente mit Builderwirkung und hoher Aufnahmekapazität für fließfähige Hilfs- und Wertstoffe in Abmischungen des Bereiches fester Wasch- und Reinigungsmittel oder hierfür geeigneter Vorgemische zur Ausbildung und Verstärkung der primären und zugleich der sekundären Wasch- und Reinigungskraft (Inkrustationsminderung).

22. Ausführungsform nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die röntgenamorphen übertrockneten Natriumsilikate Scherbenstruktur mit mikrokristallinen Feststoffbereichen aufweisen.

23. Ausführungsform nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß die übertrockneten Natriumsilikate in ihrem Modulwert zu wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 30 Gew.-%, vom Modul 2 abweichen.

24. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die übertrockneten Natriumsilikate Restwassergehalte des Bereichs von etwa 6 bis 13 Gew.-% aufweisen, wobei bevorzugte Modulwerte im Bereich von wenigstens 1,5, insbesondere wenigstens 1,9 bis 3,3 und vorzugsweise bis 3,0 liegen.

25. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die röntgenamorphen Natriumsilikate durch Auftrocknen wäßriger Natriumsilikatlösungen und/oder durch Tempern vorgebildeter aber wasserreicherer Trockenprodukte unter gleichzeitigem oder nachfolgendem Energieeintrag zur Ausbildung der Scherbenstruktur hergestellt worden sind.